日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

27.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D 16 SEP 2004

出願年月日 Date of Application:

2004年 6月 7日

WIPO PCT

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-168842

[ST. 10/C]:

[JP2004-168842]

出 願 人 Applicant(s):

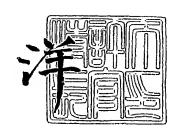
宇部興産株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR.(b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 9月 3日





ページ: 1/E

【書類名】 特許願 【整理番号】 TTP101100

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 36/06 C09K 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究

所内

【氏名】 小西 亮

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【先の出願に基づく優先権主張】 【出願番号】 特願2003-

【出願番号】 特願2003-192830 【出願日】 平成15年 7月 7日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254 【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

結晶性ポリマーであって、67 \mathbb{C} > \mathbb{C} Ttr > 0 \mathbb{C} で固相状態の可逆結晶転移現象を示し、下式 (1)

 $150 > \Delta H t r > 1.6 T t r - 3.5$ (1)

(ただし、 Δ H t r は結晶転移に伴う吸熱(J / g)、T t r は結晶転移温度($\mathbb C$)を示す。)を満足することを特徴とする結晶性ポリマー。

【請求項2】

結晶性ポリマーであって、67℃> Ttr > 0℃で固相状態の可逆結晶転移現象を示し、重量平均分子量が60万以下であり、かつ、下式(2)

 $150 > \Delta H t r > 1.6 T t r - 15$ (2)

(ただし、 Δ H t r は結晶転移に伴う吸熱(J/g)、T t r は結晶転移温度(\mathbb{C})を示す。)を満足することを特徴とする結晶性ポリマー。

【請求項3】

該結晶性ポリマーがブタジエンとオレフィンの共重合体であることを特徴とする請求項1~2に記載の結晶性ポリマー。

【請求項4】

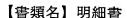
該結晶性ポリマーがポリブタジエン変性物であることを特徴とする請求項1~3に記載の結晶性ポリマー。

【請求項5】

該変性物の原料ポリマーがトランス-1,4構造含量が97モル%以上を含有するポリブタジエンであることを特徴とする請求項1~4に記載の結晶性ポリマー。

【請求項6】

該結晶性ポリマーの融点(Tm)が100℃以上であることを特徴とする請求項1~5に 記載の結晶性ポリマー。



【発明の名称】固相転移現象を示す結晶性ポリマー

【技術分野】

[0001]

本発明は、新規な物性を持つ固相状態で結晶転移する結晶性ポリマーに関する。

【背景技術】

[0002]

固相状態で可逆的な結晶転移する結晶性ポリマーとして、トランスー1, 4ーポリブタ ジエンが良く知られている。

例えば、Finterらによる報文(Makromol. Chem. 誌 Vol. 182 p1859-1874(1981)) (非特許文献1)には、ブタジエンユニットのミクロ構造がトランス 1 0 0 %であり、結晶転移温度 8 3 ℃、結晶転移熱量変化 7. 7 9 k J / m o l (1 4 0 J / g) のトランス - 1, 4 -ポリプタジエンが開示されている。

[0003]

また、Bautzらによる報文(Colloid and Polymer Scienece誌 Vol.259 No.7 P714-723(1981)) (非特許文献 2) には、結晶転移温度 6 8 ℃ (3 4 1 K)、結晶転移熱量 9 8 J/gのトランス-1, 4 ポリブタジエンが記載されている。

[0004]

また、本出願人による特開 2000-230103 号公報(特許文献 1)には、トランス-1, 4-ポリプタジエンと熱可塑性樹脂と主成分とする混合物及び蓄熱材料への応用が開示されている。

[0005]

また、同じく本出願人による特開 2001-81135 号公報(特許文献 2)には、特定の構造と物性をもち可逆的な相転移を示すトランスー1, 4-ポリブタジエンが開示されている。

しかしながら上記の従来技術では、結晶転移温度が68℃以上に限定されるため、例えば蓄熱材として利用する場合、必要とされる熱源温度が高くなり、改良が求められていた

[0006]

また、Bermudezらによる報文(European Polymer Journal誌 Vol.8 p575-583(1972)) (非特許文献3) には、結晶転移温度50~52 $^\circ$ 、結晶転移熱量変化48~57.2 $^\circ$ gのトランスー1,4 $^\circ$ リブタジエンが記載されている。

[0007]

また、本出願人による特開平 9-268208 号公報(特許文献 3)には、トランス結合含有量が 95mo1% 以上、重量平均分子量 100 万以下、 Δ H t r が 70 J / g 以上のトランス -1 , 4 ポリブタジエンおよびそれを用いた蓄熱材が開示されており、特に結晶転移温度 60 ℃において比較的高い相転移熱量 92 J / g を有する数平均分子量 80 万のポリマーが開示されている。

[0008]

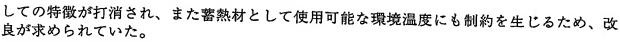
しかしながら上記の従来技術では、結晶転移エンタルピー変化の低下が著しく、例えば 蓄熱材として利用する場合、蓄熱性能そのものが低下し、改良が求められていた。

[0009]

また、Antipovらによる報文(Macromol. Chem. Phys. 誌 Vol. 202, p82-89(2001)) (非特許文献 4) には、ポリブタジエンの 1, 4ートランス結合と 1, 2 ービニル結合の比を制御し、トランス結合の比率を 9 8 %以下とすることにより、結晶転移温度を低下(最低 4 0 $\mathbb C$) させた結晶性ポリブタジエンが開示されている。ただし、数値化された相転移エンタルピー変化量は開示されていない。

[0010]

しかしながら上記の従来技術では、結晶転移温度の低下とともに融点が低下するため、 機能発現温度とポリマーの流動温度が近くなり、密閉を必要としないという固体蓄熱材と



すなわち、従来技術では、結晶転移に伴う発熱量、結晶転移温度、融点、成形性などの 諸性質が用途によって満足できない場合があり、改良が求められていた。

[0011]

また、ナッタらは、USP3407185 (特許文献4) において、最大で71.3mol%のブタジエンユニットを含有し、かつブタジエンの長い連鎖とエチレンユニットが交互に存在し、かつブタジエンユニットのミクロ構造が最大95.3%のトランス結合を含有するブタジエンエチレン共重合体からなる結晶性ポリマーを開示している。

しかしながら、上記技術によるポリマーは、結晶転移特性を示すトランスー1, 4ーポリブタジエンに由来する結晶成分が少なく、蓄熱材として用いる場合にはその特性が満足できるものでは無く、改良が望まれていた。

[0012]

【特許文献1】特開2000-230103号公報

【特許文献2】特開2001-81135号公報

【特許文献3】特開平9-268208号公報

【特許文献4】USP3407185

【非特許文献 1】 Makromol.Chem.誌 Vol.182 p1859-1874(1981)

【非特許文献 2】 Colloid and Polymer Scienece誌 Vol. 259 No. 7 P714-723(1981)

【非特許文献3】European Polymer Journal誌 Vol.8 p575-583(1972)

【非特許文献 4】 Macromol.Chem.Phys.誌 Vol.202, p82-89(2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0013]

固相状態で可逆的な結晶転移を生じる結晶性ポリマーは、結晶転移に伴う熱授受や体積変化現象を利用して、蓄熱材やPTC素子といった機能材料への応用が可能である(例えば本出願人による特開2000—023942。)。DSCで測定される昇温時の結晶転移温度は、蓄熱材として利用した場合における熱吸収温度やPTCに利用した場合の電気抵抗ジャンプ温度のような機能発現温度にあたり、また結晶転移エンタルピーは、蓄熱量等の機能の大きさに影響する。

[0014]

従来技術による結晶性ポリマーは、相転移熱量が十分高い場合は結晶転移温度が高く、 機能発現の温度が限定される。また逆に結晶性ポリマーで結晶転移温度が低い場合には、 相転移熱量の低下が著しく蓄熱等の機能が劣るか、分子量が高くて加工性が悪く、あるい は融点が低くて使用条件に制約がある。このため、いずれかの面で物性の改良が求められ ていた。

本発明は、低い相転移温度、高い相転移熱量、高い加工性(低い分子量)の3要件のバランスを改善し、さらに高い融点を保持したポリマーを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0015]

本発明は、結晶性ポリマーであって、 $67\,\mathbb{C}>\,\mathrm{Ttr}>0\,\mathbb{C}$ で固相状態の可逆結晶転移現象を示し、下式(1)

 $150 > \Delta H t r > 1.6 T t r - 3.5$ (1)

(ただし、 Δ H t r は結晶転移に伴う吸熱(J / g)、T t r は結晶転移温度(\mathbb{C})を示す。)を満足することを特徴とする結晶性ポリマーに関する。

[0016]

また、本発明は、結晶性ポリマーであって、67℃> Ttr >0℃で固相状態の可逆結晶 転移現象を示し、重畳平均分子量が60万以下であり、かつ、下式(2)

 $150 > \Delta H t r > 1.6 T t r - 15$ (2)

(ただし、△Htrは結晶転移に伴う吸熱(J/g)、Ttrは結晶転移温度 (℃) を示

出証特2004-3079268

す。)を満足することを特徴とする結晶性ポリマーに関する。

[0017]

また、本発明は、該結晶性ポリマーがブタジエンとオレフィンの共重合体であることを 特徴とする上記の結晶性ポリマーに関する。

[0018]

また、本発明は、該結晶性ポリマーがポリブタジエン変性物であることを特徴とする上 記の結晶性ポリマーに関する。

[0019]

また、本発明は、該変性物の原料ポリマーがトランス-1, 4構造含量が97モル%以 上を含有するポリブタジエンであることを特徴とする上記の結晶性ポリマーに関する。

[0020]

また、本発明は、該結晶性ポリマーの融点(Tm)が100℃以上であることを特徴と する上記の結晶性ポリマーに関する。

【発明の効果】

[0021]

本発明は、固相転移現象を生じ、成形加工が容易で、低い結晶転移温度において結晶転 移による熱授受量の大きな、新規な結晶性ポリマーを提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

[0022]

本発明の固相状態で結晶転移する結晶性ポリマーは,下式(1)

150> $\Delta H t r > 1$. 6 T t r -3.5 (1)

(ただし、△Htrは結晶転移に伴う吸熱(J/g)、Ttrは結晶転移温度 (℃) を示 す。)を満足する。

もしくは、本発明の固相状態で結晶転移する結晶性ポリマーは重量平均分子量が60万 以下、好ましくは50万以下、特に好ましくは10万~40万であり、結晶転移温度(T t r)が67℃> Ttr >0℃、好ましくは65℃以下、特に好ましくは40~60℃であ り、かつ、

下式(2)

150> $\Delta H t r > 1$. 6 T t r -15 (2)

(ただし、△Htrは結晶転移に伴う吸熱(J/g)、Ttrは結晶転移温度 (℃) を示 す。)を満足する。

[0023]

結晶性ポリマーの具体例としては、トランス-1, 4-ポリプタジエン、ブタジエンと オレフィンの共重合体、および、トランスー1,4-ポリプタジエン変性物などが挙げら れる。

[0024]

プタジエンユニットのミクロ構造は、トランスー1,4結合の含量がIRスペクトル、 あるいは1H-NMR、13C-NMR等スペクトルからの算出で、トランス-1,4構 造含量が、97モル%以上、好ましくは98%以上である。

[0025]

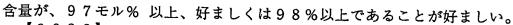
ブタジエンとオレフィンの共重合体の場合はオレフィンとして、エチレン、プロピレン 、プテンなどが挙げられる。中でも、エチレンが好ましい。

[0026]

該結晶性ポリマーがブタジエンとオレフィンの共重合体である場合のブタジエンユニッ トとオレフィンユニットの割合は、92:8~60:40が好ましく、特に、90:10 ~70:30が好ましい。

[0027]

該結晶性ポリマーがトランスー1, 4ーポリブタジエン変性物である場合、変性前のブ タジエンユニットのミクロ構造は、トランス-1, 4結合の含量が I Rスペクトル、ある いは1H-NMR、13C-NMR 等スペクトルからの算出で、トランスー1,4構造



[0028]

結晶性ポリマーの融点(Tm)は100 \mathbb{C} 以上が好ましく、特に $110\sim140$ \mathbb{C} が好ましい。

[0029]

結晶性ポリマーの結晶融解熱(Δ H f)(J/g)は、 $35\sim60$ が好ましく、 $40\sim55$ が好ましい。

[0030]

重量平均分子量(Mw)が60万以下、好ましくは3万~40万である。ここで重量平均分子量とは、スチレンを標準物質としゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、溶媒としてo-ジクロロベンゼンを用いて求めたものである。

[0031]

数平均分子量(Mn)が20万以下、好ましくは1万~10万である。

[0032]

分子量分布(Mw/Mn)は、 $2\sim25$ が好ましく、 $3\sim22$ が特に好ましい。

[0033]

本発明の結晶性ポリマーは、ペレット、薄板、金属板とのラミネーション、中空糸、構造体、キャストフィルム等への成形加工が可能である。ペレット、あるいは成形体等として熱媒体と接触させて使用される。また、相転移現象を示さない他のポリマーと混合して使用しても良い。また、ポリマー以外の固体材料と混合して使用しても良い。

[0034]

本発明のトランス-1, 4-ポリプタジエンは、(A)バナジウム化合物、(B)塩化アルキルアルミニウムからなる触媒を用いる重合によって製造することができる。

[0035]

(A) バナジウム化合物触媒として、バナジウムトリアセチルアセトナート、三塩化バナジウムTHF錯体、オキシ三塩化バナジウム、ナフテン酸バナジウム、バナジウムオキシアルコキシドなどのバナジウム化合物などが挙げられる。中でも、オキシ三塩化バナジウム(VOCl3)が好ましい。

[0036]

(B)塩化アルキルアルミニウムとしては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられる。中でも、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)が好ましい。

[0037]

(A) 成分と(B) 成分の割合は、mol比にて、1:300~10:1が好ましい。

[0038]

重合法として、溶媒を用いて行う溶液重合、触媒を担体に担持して用いる気相重合、ブタジエンモノマーを媒体とするバルク重合など採用できる。溶液重合で使用できる溶媒としては例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ミネラルオイルなどが挙げられる。

 $\alpha-$ オレフィンとの共重合である場合、 $\alpha-$ オレフィンは重合初期のみに添加しても、連続的に供給しても良い。

[0039]

各々の重合方法においては、通常、重合時間が1分~12時間、好ましくは5分~2時間、重合温度が-10~60 $\mathbb C$ 、好ましくは0~40 $\mathbb C$ で行うことができる。

[0040]

本発明の結晶性ポリマーとしては、上記のポリプタジエンを原料として、変性反応によりエポキシ基、水酸基、または/及びエステル基等を導入したポリブタジエン変性物が好

ましい。

上記の変性反応としては、原料ポリブタジエンを過酸化物と反応させる方法を挙げることができる。

過酸化物としては、過酸化水素、過酸化ナトリウムなどの過酸化物、過酢酸、過ぎ酸などの過酸などを挙げることができる。

反応方法としては、原料ポリプタジエンを、トルエン、ヘプタンなどに分散させて、過酸化物を添加し、好ましくは反応温度-30~100℃、反応時間5min~1week反応させる。

[0041]

得られたポリプタジエン変性物は、原料ポリプタジエンと同様に、低温結晶構造から高温結晶構造への結晶転移温度が50~80℃であり、結晶転移温度は、分子量、ミクロ構造などによって変えることができる。

【実施例】

[0042]

「重量平均分子量」は以下のように求めた。スチレンを標準物質としWaters製150C型(カラムは昭和電工製ShodexHT-806M2本、プレカラムとしてShodexHT-800P1本を使用)のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、溶媒o-ジクロロベンゼン、カラム温度135 ℃で、同一条件で標準ポリスチレンの測定を行い校正曲線を作成し校正して求めたGPC 曲線より求めたものを示す。

[0043]

「トランスー1,4結合の含量」および「オレフィン含有量」は、日本電子製EX-400を用いて測定した $C^{13}-NMR$ スペクトルにおける各ピークの強度比から算出した。 【0044】

「結晶相転移点」、「結晶相転移熱」は以下のように求めた。セイコーインスツルメンツ株式会社製SSC 5200の示差走査型熱量計 (DSC)を用い、アルミ製サンプルパンに試料約5mgを入れシールしたものを、窒素雰囲気下、250 \mathbb{C} 10分加熱することにより完全に融解させた後、 $-5\mathbb{C}/分$ で $-30\mathbb{C}$ まで降温し再結晶化した。このポリマーを $10\mathbb{C}/分$ で昇温し、結晶転移に伴う吸熱ピークの最大値を示す温度を結晶転移温度、結晶転移による吸熱量の単位ポリマー量当りの総量を結晶転移熱量とした。また、結晶融解に伴う吸熱ピークの最大値を示す温度を融点、結晶融解に伴う吸熱量の単位ポリマー量当りの総量を融解熱量とした。

[0045]

(参考例) (変性前トランスー1, 4-ポリブタジエンの製造)

十分に窒素置換した内容積100Lの反応容器にトルエン35. 75Lを入れ、ブタジエン12. 5Lを加えた後、触媒としてバナジウムオキシトリクロリド $VOC1_3$ を250 mm o 1、助触媒としてジエチルアルミニウムクロライドDEACを1250 mm o 1、順次加え重合を開始した。重合は窒素雰囲気下、初期温度-8 $\mathbb C$ 、最終温度60 $\mathbb C$ $\mathbb C$

得られたポリマーは重量平均分子量約20万、転移温度71度、転移熱量118J/gの性質を有するものであった。

[0046]

(実施例1) 内容積200mlのナス型フラスコにトランス-1, 4ーポリブタジエン2g、トルエン98gを入れ、窒素雰囲気下水バス中で60℃にて、トランスポリブタジエンを溶解後、ギ酸0.4ml、30%過酸化水素水2.5ml注入後、30min間、密閉系にて反応を行った。大量のエタノール中へ析出させることにより、反応を停止した後、ろ過, さらにエタノールで洗浄後, 乾燥させた。

[0047]

(実施例2,3)

反応時間が異なる点を除き、実施例1と同様にして行った。反応時間は10min(実施例2)、及び、5min(実施例3)間行った。

[0048]

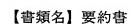


結果を表1及び表2にまとめた。 【0049】 【表1】

	⊿Htr (J/g)	Ttr (°C)	1.6Ttr-3.5	1.6Ttr-15		
参考例	117.0	71.2	1	_		
実施例3	108.0	64.7	100.0	88.5		
実施例2	101.0	59.7	92.0	80.5		
実施例1	70.8	41.5	62.9	51.4		

【0050】 【表2】

	トランス 1,4-含量 (%)	重量平均 分子量	Tm (°C)	⊿Hm (J/g)
参考例	98.9	20万	130.8	56.1
実施例3	-		128.5	56.6
実施例2	-		127.5	57.0
実施例1	_		122.5	55.3



【要約】

【課題】 低い相転移温度、高い相転移熱量、高い加工性(低い分子量)の3要件のバランスを改善し、さらに高い融点を保持したポリマーを提供することを目的とする。

【解決手段】 結晶性ポリマーであって、67 $\mathbb{C} > \text{Ttr} > 0$ \mathbb{C} で固相状態の可逆結晶転移現象を示し、下式 (1)

 $150 > \Delta H t r > 1.6 T t r - 3.5$ (1)

(ただし、 Δ H t r は結晶転移に伴う吸熱(J / g)、T t r は結晶転移温度 ($\mathbb C$) を示す。)を満足することを特徴とする結晶性ポリマー。。



ページ: 1/E



認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2 0 0 4 - 1 6 8 8 4 2

受付番号 50400952343

書類名 特許願

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成16年 6月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 6月 7日



特願2004-168842

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日 [亦再理由]

2001年 1月 4日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県宇部市大字小串1978番地の96

氏 名 宇部興産株式会社